

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

WEST**MARTIN ANGERBA
PRIMARY EXAMINEE
GROUP 1100**

Generate Collection

Print

L23: Entry 34 of 65

File: JPAB

Mar 16, 1990

PUB-NO: JP402077414A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02077414 A

TITLE: RESIN COMPOSITION, COATING COMPOSITION AND PRINTING INK COMPOSITION CURABLE WITH ACTINIC ENERGY RAY

PUBN-DATE: March 16, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

ISHII, HIROYUKI

TAKAYAMA, MICHIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOYO INK MFG CO LTD

APPL-NO: JP63241767

APPL-DATE: September 27, 1988

US-CL-CURRENT: 525/308

INT-CL (IPC): C08F 299/00; C09D 155/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject composition having high curing rate and giving a cured coating film having excellent properties by mixing specific diallyl phthalate prepolymer into a compound curable by actinic energy radiation.

CONSTITUTION: The objective composition is composed of (A) a compound curable by the irradiation of actinic energy ray (e.g., epoxy acrylate) and (B) 10-40 pts.wt. (based on 100 pts.wt. of the component A) of a diallyl hydrogenated-phthalate prepolymer having alkyl group on the benzene ring. The component B is produced preferably by the thermal polymerization of a diallyl hydrogenated-phthalate having alkyl group on the benzene ring (preferably methyltetrahydrophthalic anhydride, etc.). In the case of using ultraviolet ray as the actinic energy ray, the above composition is usually incorporated with a photo-reaction initiator, a sensitizer, etc.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

平2-77414

⑤ Int. Cl.³C 08 F 299/00
C 09 D 155/00

識別記号

MRM
PDQ

庁内整理番号

7445-4 J
6904-4 J

④ 公開 平成2年(1990)3月16日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑥ 発明の名称 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物並びに被覆組成物および印刷インキ組成物

⑦ 特 願 昭63-241767

⑧ 出 願 昭63(1988)9月27日

優先権主張 ⑨ 昭63(1988)6月24日 ⑩ 日本(JP) ⑪ 特願 昭63-156557

⑫ 発 明 者 石 井 博 之 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑬ 発 明 者 高 山 蹊 男 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑭ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号

明 細 書

1. 発明の名称

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物並びに被覆組成物および印刷インキ組成物

2. 特許請求の範囲

1. 活性エネルギー線照射により硬化し得る化合物中に、ベンゼン環にアルキル基を有するジアリル水添加フタレートプレポリマーを含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

2. 活性エネルギー線照射により硬化し得る化合物中に、ベンゼン環にアルキル基を有するジアリル水添加フタレートと他のジアリルフタレート系モノマーとの共重合体プレポリマーを含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

3. 重量平均分子量が5000~100000のベンゼン環にアルキル基を有するジアリル水添加フタレートもしくは他のジアリルフタレート系モノマーとの共重合体プレポリマーを用いることを特徴とする請求項1項もしくは2項記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

4. 請求項1ないし3項記載の樹脂組成物を含むことを特徴とする被覆組成物。

5. 請求項1ないし3項記載の樹脂組成物を含むことを特徴とする印刷インキ組成物。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は紫外線または電子線等の活性エネルギー線照射により硬化し得る樹脂組成物、並びにその樹脂組成物を含む被覆組成物及び印刷インキ組成物に関する。

(従来の技術)

ラジカル重合性化合物を含む印刷インキ、塗料などの被覆剤に紫外線または電子線などの活性エネルギー線を照射し硬化させるために、従来より種々のモノマー、プレポリマー、ポリマーあるいは光開始剤と増感剤の組み合わせが提案されている。

また、本発明に先行する技術として、ジアリルフタレートプレポリマーとエチレン性不飽和化合物の組み合わせによる技術も提案されている。例えば、米国特許第3551311号公報および米国特許第

3552986号公報は、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールあるいはポリペンタエリスリトールとエチレン性不飽和酸とのエステル化合物とジアリルフタレートプレポリマーを含有する組成物を開示している。

さらに、特公昭61-4861号公報にはジアリルフタレートプレポリマーとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの単量体〜4量体のうち1種あるいは2種以上とを混合加熱して形成したものをビヒクルとすることが開示されている。

これらの技術においては、ジアリルフタレートプレポリマーとエチレン性不飽和結合を有する化合物とを用いることにより、印刷およびコーティング適性が向上し、活性エネルギー線照射後の硬化皮膜の諸物性、例えば耐傷付き性、耐熱性の向上が見られる。しかしながら、硬化速度の点において未だ不満足であり、印刷あるいはコーティング工程の高速化が求められている現在においては重大な問題となっている。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、上記のようなジアリルフタレートプレ

ポリマーを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の長を有しながら硬化速度をより大きくすることを目的とする。

(発明の構成)

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、この硬化速度の遅れはジアリルフタレートプレポリマー中のベンゼン環に由来する共役二重結合の存在によって活性エネルギーが吸収されるためと推定し、かつアルキル基を導入することによって各種モノマーおよびプレポリマーなどとの相溶性を向上することができるのと推定に基づき、アルキル基を有するフタル酸の共役二重結合を水添加して得たベンゼン環にアルキル基を有するジアリル水添加フタレートプレポリマーを用いたところ、硬化速度が早くなり、かつ硬化皮膜の諸物性が良好であり、さらに他のモノマー、プレポリマー類との相溶性が改善されることを発見し本発明に至ったものである。

すなわち本発明は、活性エネルギー線照射により硬化し得る化合物中に、ベンゼン環にアルキル基を有するジアリル水添加フタレートプレポリマー、ま

たはベンゼン環にアルキル基を有するジアリル水添加フタレートと他のジアリルフタレート系モノマーとの共重合体プレポリマーを含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、並びにこの樹脂組成物を含有する被覆組成物および印刷インキ組成物を提供するものである。

本発明におけるベンゼン環にアルキル基を有するジアリル水添加フタレートプレポリマーとしては、後述するようにベンゼン環にアルキル基を有するジアリル水添加フタレートを加熱重合して製造するのが一般的であるが、特に製造法には限定されることはない。ベンゼン環にアルキル基を有するジアリル水添加フタレートとしては、*o*-、*m*-および*p*-体のいずれでもよく、2種以上のモノマーの混合物であってもよいが、工業上は*o*-体が入手し易い。また、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基により置換されたものが使用される。

さらに、これらのアルキル基はモノー置換体でなく、ジ-もしくはトリ-置換体でもよい。

これらのモノマーの水添加物としては、ヘキサヒ

ドロ体、テトラヒドロ体およびジヒドロ体があるが、物性上および硬化速度の点で、ヘキサヒドロ体およびテトラヒドロ体が好ましい。

具体的には、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、1,2,4-トリメチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミックス酸、エチルテトラヒドロ無水フタル酸、エチルヘキサヒドロ無水フタル酸、1,3-ジエチルテトラヒドロ無水フタル酸などがある。

この際、ベンゼン環にアルキル基を有するジアリル水添加フタレートだけでなく、他のジアリルフタレート系モノマーとの共重合体としてもよい。他のジアリルフタレート系モノマーとしては、ジアリル水添加フタレート、ジアリルフタレート、ジアリルメチルフタレートなどがある。しかし、水添加していないジアリルフタレートの使用量を増加するにしがたい、硬化性が阻害されるために自ずと使用量は制限される。水添加していないジアリルフタレートの使用量は、50重量%以下とすることが好ましく、また、ベンゼン環にアルキル基を有するジアリル水添加フタレートは10重量%以上、好ましくは7

0重量%とする。

ベンゼン環にアルキル基を有するジアリル水添加フタレート、もしくはこれと他のジアリルフタレート系モノマーとの共重合体ブレポリマーの分子量は、その使用目的によって選ぶことができ、その範囲としては重量平均で3,000~200,000の範囲、好ましくは5,000~100,000の範囲のものである。分子量が小さ過ぎると硬化性および物性の点で不十分となり、大き過ぎると溶解性がなくなり、これらブレポリマーの使用量に制限が出て、結果的に物性の点で不十分となる。なおこのベンゼン環にアルキル基を有するジアリル水添加フタレートもしくは他のジアリルフタレート系モノマーとの共重合体ブレポリマーは分子中には二重結合が含有されており、この二重結合は電子線のような強いエネルギーによっては開環して反応するが、紫外線程度の弱いエネルギーによっては反応しないものと予想される。しかし、反応の有無に係わらず本発明の目的は達成される。

このベンゼン環にアルキル基を有するジアリル水添加フタレート、もしくはこれと他のジアリルフタ

レートの一価もしくは多価アルコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールFにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを導入したもの(メタ)アクリレートなどが印刷インキ用として使用する場合は好ましく、印刷インキ以外の目的に使用する場合には、スチレン、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、水添加ジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌレートなど種々のモノマーを目的に応じて使用することができる。なお本明細書において(メタ)アクリレートとは、アクリレートもしくはメタクリレートを示す。

本発明に係る組成物が、紫外線を活性エネルギー線として使用する場合には光反応開始剤、増感剤等を添加することが必要であり、電子線を活性エネルギー線として使用する場合には必要がないことも周知のとおりである。また、重合禁止剤、顔料などの着色剤、充填剤、粘度調整剤などの各種添加剤を目的に応じて常法により添加し、使用することができ

レート系モノマーとの共重合体ブレポリマーの使用量は目的、分子量などにもよるが、活性エネルギー線照射により硬化し得る下記のような化合物100重量部に対して2~50重量部、好ましくは10~40重量部がよい。

本発明における活性エネルギー線照射により硬化し得る化合物としては、この業界において自公知の各種ブレポリマー、モノマーを使用することができ、ブレポリマーとしては例えば、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレートおよびアルキッドアクリレートなどがあり、また、本発明の目的を阻害しない程度にジアリルフタレートブレポリマーもしくはベンゼン環にアルキル基を有するジアリルフタレートポリマーを使用してもよい。また、重合性希釈剤としてのモノマーとしては、常温で揮発性が少ない液状のものから選択され、例えばペンタエリスリトールのトリ、もしくはテトラ(メタ)アクリレート、ポリペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリメチロールプロパンポリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート

る。増感剤としては、ベンゾイン、ベンゾインアルカリエーテル、 α -アリルベンゾインなどのベンゾイン系、ベンゾフェノン系、ジアリルアミノアリール系、チオキサントンなどの多環カルボニル系などを例示することができる。

本発明の用途としては、特に制限はないが活性エネルギー線硬化性平版用印刷インキ、シルクスクリーンインキ、グラビアインキ、オーバープリントワニス、コーティング等のグラフィックアーツ関係、接着剤、フォトレジストなどの技術分野において使用される。

参考例〔ジアリルテトラヒドロメチルオルソフタレートブレポリマーの製法〕

テトラヒドロオルソメチルフルール酸無水物66.4g、無水炭酸ナトリウム53.0g、97.8%のアリルクロライド123.0g、トリエチルアミン38.6g、ハイドロキノン抗酸化剤2.0gを混ぜてオートクレーブに満たす。オートクレーブを閉じ、内容物を温度範囲120~140℃で5.5時間かき混ぜながら加熱する。二酸化炭素を反応器からときとき取り除く。

オートクレーブとその内容物を30℃に冷却し、余分のガスを排気、永水2ℓを反応混合物と完全に混合する。水層と有機層とを分離し、後者を水で洗浄し、スチームトリップを行なって過剰のアリクロライドを除く。残りの有機層を分離し、中性になるまで炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、その後水で洗浄し、中程度の減圧蒸留により乾燥し、テトラヒドロジアリルメチルオルソフタレートモノマー925g(理論値の90%)を得た。

このようにして得たテトラヒドロジアリルメチルオルソフタレートモノマー100g、水50g、過酸化ベンゾイル1.3g、ジフチルスズジラウレート1.0gを、フラスコ中でかき混ぜながら85℃で4時間加熱する。冷却後、水層を分離し、重合液を約1000倍量のメタノール中に注加し、高速でかきまぜる。沈殿した白色粉末をろ別、乾燥してプレポリマーを得た。このプレポリマーの重量平均分子量は約3万であった。

以下実施例および比較例によって本発明をより具体的に説明する。例中部とは重量部を示す。

比較例1～3および実施例1～4

表1の配合により各種のビヒクルを得た。

表1中の素材は、下記に示す通りである。

A: REPOXY SP1519X2

(昭和高分子工業、エポキシアクリレート)

B: Ebecryl DEC657

(ベルギーUCB社製、脂肪酸変性ポリエステルアクリレート)

C: Chemlink 9505

(米国SARTOMER社製、芳香族ウレタンアクリレート)

D: ジアリルテトラヒドロメチルフタレートポリマー

E: ジペンタエリスリトールヘサアクリレート

以下余白

Handwritten notes and signatures on the right margin, including "Polyester", "Acrylic", "Urethane", and "DPEHA".

表 1

例 素材	比較例			実施例			
	1	2	3	1	2	3	4
A	60				30		
B		60				30	
C			70				35
D				50	25	25	25
E	40	40	30	50	45	45	40

(表中の数字は重量部)

これらの各ビヒクルを用い、下記処方により紫外線硬化型オーバープリントワニスを開製した。

処方 アエロジル300(日本アエロジル工業、無水ケイ酸) 2.0部
イルガキュア907(チバガイギー製、光開始剤) 3.0部
各ビヒクル 65.0部
ジペンタエリスリトールヘサアクリレート 20.0部

ビスフェノールAのエチレンオキシド(4)付加体のジアクリレート 10.0部

100.0部

「硬化速度の測定」

このように調整したそれぞれのオーバープリントワニスを明製作所製RIテスターを用い、アート紙に30mg/100cm²の塗布量で印刷し、120w/cm²高圧水銀ランプより10cmの所をコンベアーに乗せ通過させ、塗膜の硬化(指頭による)に要したコンベアスピードを持って硬化速度として測定した結果を表2に示す。

鉛筆硬度は同様にしてET板に展色し、40m/分で硬化させた皮膜について常法によって測定した。以下余白

表 2

例	比較例			実施例			
	4	5	6	5	6	7	8
ビヒクル	比較例			実施例			
	1	2	3	1	2	3	4
硬化速度	50	45	50	75	65	55	65
鉛筆硬度	4H	3H	3H	>6H	5H	4H	4H

なお、硬化速度の単位はm/分である。

比較例4～6および実施例5～8

比較例1～3および実施例1～4に示した各ビヒクルを用い、下記処方により印刷インキを作成した。

処方 Lionol Red 2BW-X
(東洋インキ製造製、紅顔料) 20.0部
イルガキュア(チバガイギー製光開始剤) 3.0部
各ビヒクル 57.0部

クルを用い、下記処方により電子線硬化型印刷インキを作成した。

処方 Lionol Red 2BW-X 20.0部
各ビヒクル 60.0部
ジベンタエリスリトールヘサアクリレート 15.0部
ビスフェノールAのエチレンオキサイド(4)付加体のジアクリレート 5.0部

100.0部

これら作成したインキを前述の「硬化速度の測定」に従い印刷し、2Mradの電子線を照射して得た硬化塗膜の鉛筆硬度の測定結果を表4に示す。

以下余白

ジベンタエリスリトールヘサアクリレート

20.0部

ビスフェノールAのエチレンオキサイド(

4)付加体のジアクリレート 10.0部

100.0部

これら作成したインキを前述の「硬化速度の測定」に従い硬化速度を測定した結果を表3に示す。

表 3

例	比較例			実施例			
	4	5	6	5	6	7	8
ビヒクル	比較例			実施例			
	1	2	3	1	2	3	4
硬化速度	53	40	48	69	58	55	57

硬化速度の単位はm/分である。

比較例7～9および実施例9～12

比較例1～3および実施例1～4に示した各ビヒ

表 4

例	比較例			実施例			
	7	8	9	9	10	11	12
ビヒクル	比較例			実施例			
	1	2	3	1	2	3	4
鉛筆硬度	3H	2H	2H	5H	4～5H	3H	4H

実施例13

実施例1において、ジアリルテトラヒドロメチルフタレートプレポリマーに代えて、重量平均分子量が約3万3千のジアリルヘキサヒドロメチルフタレートプレポリマーを用いた以外は同様にして、オーバープリントワニスおよび印刷インキを調製し同様に評価した結果、オーバープリントワニスの硬化速度は50m/分、鉛筆硬度は6H、印刷インキの硬化速度は60m/分であり、1万枚の印刷でも地汚れは発生しなかった。

実施例14

実施例1において、ジアリルテトラヒドロメチルフタレ

ートブレポリマーに代えて、重量平均分子量が約3万5千の1,2,4-トリメチルヘキサヒドロメチルフタレートブレポリマーを用いた以外は同様にして、オーバープリントワニスおよび印刷インキを調製し同様に評価した結果、オーバープリントワニスの硬化速度は50 m/分、鉛筆硬度は5H~6H、印刷インキの硬化速度は58 m/分であり、1万枚の印刷でも地汚れは発生しなかった。

特許出願人 東洋インキ製造株式会社